

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-096873

(43)Date of publication of application : 27.04.1988

(51)Int.Cl.

H01M 12/06

(21)Application number : 61-243765

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1986

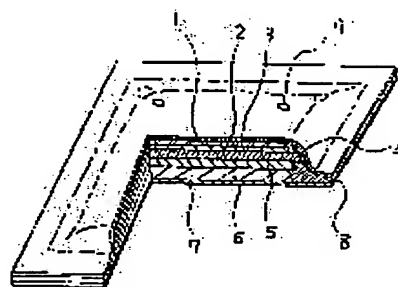
(72)Inventor : MATSUMOTO KENJI
SUZUKI MASANORI
OE YASUSHI

(54) THIN TYPE AIR BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesion to a collector and utilization factor of an active substance and to increase discharge current by forming a thin type air battery using a negative electrode in which negative electrode active substance adheres to the collector.

CONSTITUTION: A gas diffusion electrode 4 is electrically connected with a positive collector 1 of thin type air battery, wherein oxygen in the air diffused through an air hole 9 on the collector 1 is electrochemically reduced on the electrode 4. Also, a negative electrode active substance 6 is stuck to a thin metal foil or a film type negative electrode collector 7, and a separator 5 is interposed between the negative electrode active substance 6 and an electrode 4. The negative electrode active substance 6, prepared like ink by the use of powdered heat fusion resin, organic binder and solvent, is applied to the negative electrode collector 7 and dried to adhere. Thus, a thin type air battery with excellent polarization characteristics, appropriate properties to large current discharge, a low internal resistance and a large discharge capacity is manufactured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-96873

⑤ Int. Cl.⁴

H 01 M 12/06

識別記号

庁内整理番号

D-6728-5H

④ 公開 昭和63年(1988)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 薄型空気電池

⑰ 特 願 昭61-243765

⑱ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑲ 発 明 者	松 本	研 二	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑲ 発 明 者	鈴 木	正 則	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑲ 発 明 者	大 江	靖	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑰ 出 願 人	凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号			

明 細 書

1 発明の名称

薄型空気電池

2 特許請求の範囲

1) 正極活物質に空気中の酸素、負極活物質に金属を用いた空気電池において、

負極活物質を集電体上に接着してなる負極電極を用いたことを特徴とする薄型空気電池。

2) 負極活物質を熱融着性樹脂を用い集電体上に接着した特許請求の範囲第1項記載の薄型空気電池。

3) 負極活物質が粉末状であり、有機バインダーと溶剤を用いインキ化し集電体上に塗布乾燥して接着した特許請求の範囲第1項記載の薄型空気電池。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、空気電池で特に負極電極を工夫することにより、厚みを極めて薄いものにした薄型空

気電池に関するものである。

<従来技術およびその問題点>

従来から厚さの極めて薄い薄型電池は、ディスプレイ、カード、印刷物等の薄型製品と一体化した利用法の点から大いに期待され、二酸化マンガン-亜鉛系薄型電池あるいは、リチウム、二酸化マンガン系薄型電池が提案されている。しかし、従来のマンガン-亜鉛系薄型電池、あるいは、マンガン-リチウム系薄型電池は、エネルギー密度が低く、薄型化に伴ない、電池容量も極めて小さくなる欠点を有していた。さらにマンガン-リチウム系薄型電池は、放電電流が数百 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下と極めて小さい欠点も有していた。

一方、空気中の酸素を正極活物質として使用する空気電池は電池内容積の大部分を負極活物質で占めることができるため、エネルギー密度が高く、リチウム二酸化マンガン電池のエネルギー密度の約2.5倍である。(Dick Pytches Electronics & Power July / August 1983)

さらに、放電電流密度も数 mA/cm^2 と極めて大き

い。

空気電池の従来例は、商業的に入手可能な空気亜鉛ボタン電池がある。このボタン電池は、アマルガム化した亜鉛を含む金属性の負極板と空気孔を有し、ガス拡散電極と電気的に接続された金属製の正極^正板から造られる。上述の様に空気亜鉛ボタン電池は、金属製板より造られているため、電池厚みが厚く、薄型製品と一体化した利用が困難であった。

さらに該電池の限界電流は、空気孔の孔徑面積が増加するにつれて増加するが、この孔徑面積が増加するにつれて、電解液中の水分の逸散および二酸化炭素の浸透も増加し、電池容量および該電池の有効寿命に悪影響をもたらした。

これらの制約のため、ボタン形空気亜鉛電池は、ミリアンペアの比較的大きい電流を必要とするが、電池寿命が短かくて良い補聴器用電源としてのみ実用化されているにすぎない。

本発明者は、体積当りのエネルギー密度の高い空気電池を薄型化することにより、厚みが薄く、

第2図において、負極活物質(6)は、負極集電体(7)に接着してなる。ここで負極活物質(6)は、好ましくは、亜鉛もしくは汞化亜鉛であるが、これらに限定されるものではなく、例えば、鉄、カドミウム、マグネシウム、アルミニウム、リチウムなどおよびそれらの適当な化合物、又は混合物が含まれる。

また形状も箔状のものあるいは粉末状のもの等が含まれる。さらに負極集電体(7)は、薄い金属箔状あるいはフィルム状であることが重要であり、さらに電子伝導性がよく、かつ、電気化学的に安定であればよく、ニッケル箔、ステンレス箔、ニッケルメッキを付したステンレス箔あるいは、導電性フィラーを樹脂に混練して作成した導電性フィルムあるいは、該導電性フィルムと金属箔とのラミネートフィルム等周知のものが用いられる。

ここで、負極活物質(6)と負極集電体(7)の接着方法は、例えば、該負極活物質(6)が箔状である場合、該負極活物質(6)と負極集電体(7)の間に、アイオノマー樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、あるいは

かつ、電池容量も大きく、さらに放電電流も大きい薄型電池を提案した。

しかし、従来のボタン形電池のゲル状負極合剤を用い薄型電池を作成すると、ボタン形電池のかしめがないため、負極合剤と集電体の密着が悪く経時的に変化し、さらに放電利用率も低く、安定した電池性能を有する薄型空気電池を作成できない欠点を有していた。

<問題を解決するための手段>

本発明は、以上の現状を鑑みてなされたものであり、負極活物質を集電体上に接着してなる負極電極を用い、薄型空気電池を作成することにより、集電体との密着性がよく、活物質の利用率にすぐれ、かつ、放電電流の大きい薄型空気電池を提供するものである。

<発明の詳細>

以下本発明を図面を用い更に詳細に説明する。第1図は本発明による薄型空気電池の1部前壁を削除した斜視図、第2図は、負極電極の断面図である。

アクリル系樹脂等の熱融着性樹脂にアセチレンブラック、ニッケル粉末等の導電性フィラーを混練した樹脂を縦横後熱プレスすることにより接着する方法があり、また、該負極活物質(6)が粉末状である場合、該負極活物質(6)をセルロースエーテル系樹脂、アクリルエステルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、塩素化ポリオレフィン樹脂等の有機バインダーと水あるいは有機溶剤を用いインキ化し、該負極集電体(7)に塗布、乾燥することにより接着する方法などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、電気的接続を保ち押着されていればよく、かつ、用いる接着剤も負極活物質(6)と負極集電体(7)に接着性があり、かつ電気化学的に安定であればよく、負極集電体(7)の材質および負極活物質(6)の形状により広範囲に変化しうる。

第1図に述べた様に構成した負極電極は、セパレーター(5)を介してガス拡散電極(4)と対向してなる。ここでセパレーター(5)は、電気的に絶縁を保ち、かつイオンの移動を妨げないものであればよく紙、

各種の不織布、微孔性フィルムおよび半透膜等周知のセパレーターを用いる。

該ガス拡散電極(4)は、酸素を電気化学的に還元しうる触媒(例えば白金、銀、ニッケル等の貴金属あるいは、フタロシアニン系化合物、マンガノ酸化物等が周知であるが、これらに限定されるものではない)と撥水性バインダー、導電性助剤をガス拡散電極用集電体に均一に分散されてなる。該ガス拡散電極用集電体は、空気電池に使用しうる周知のタイプのものでよいが、本考案の特徴である厚みの極めて薄い薄型空気電池を得るには、厚みの薄いガス拡散電極用集電体、例えば、ニッケルグリッド又は、ニッケルスクリーンメッシュが示される。

上述のガス拡散電極(4)は、正極集電体(1)と電気的に接続されてなり、第1図においては薄型空気電池外周部で電気的に接続されてなるが、このことは限定されるものではなく、いかなる部位でも電気的に接続されておればよい。

正極集電体(1)に設けられた空気孔(9)より拡散し

正極集電体(1)と負極集電体(7)の材質等により選択されうる。

第1図の薄型空気電池の形状は長方形であるが本発明は、これに限定されるものではなく、円形、ドーナツ状、L字型あるいは3次元的な形状のもの等任意の形状が可能である。

以上、本発明を一般的に説明したが、本発明の好ましい態様をより説明するため以下の実施例を掲げる。しかし、これらの実施例は本発明を何ら制限するものではない。

<実施例1>

第3図に薄型空気電池の分極曲線を示す。試験に供された薄型空気電池は負極電極を除いて同一構成である。一つのグループは200メッシュ以下の亜酸化亜鉛(亜化率32%)を有機バインダーとしてアクリル酸エステル5重量部、ヒドロキシプロピルセルロース1重量部有機溶剤としてジエチレングリコールジメチルエーテルを用い、インキ化し、スクリーン印刷によりアセチレンブラック35重量パーセントを含む低密度ポリエチレン

た空気中の酸素は、上述のガス拡散電極(4)上で電気化学的に還元される。該空気孔(9)の面積、形状、数、位置は好ましい電池特性を得るための広範囲に変わりうる。

該正極集電体(1)の材質は、前述の負極集電体(7)と同一の材質を用いることができる。

幾らかの適用において空気孔(9)とガス拡散電極(4)の間に、酸素と親和性の高い不織布あるいは紙よりなるガス拡散紙(2)を載置することが好ましく、この結果ガス拡散電極(4)の表面に均一に酸素ガスが拡散する。さらにガス拡散紙(2)とガス拡散電極(4)の間に、ガスは容易に通すことができるが、実施上は撥水性を有する撥水膜(3)を設けることが好ましく、一般的には、ポリテトラフルオロエチレン微孔膜、ポリエチレンおよびポリプロピレン等からなる微孔膜が用いられている。

封口材(8)は、正極集電体(1)と負極集電体(7)の電気的絶縁を保ち、かつ、電解液が漏液しないために、正極集電体(1)と負極集電体(7)に強固に接着してなるものであり、該封口材(8)の材質、形状は、

フィルムよりなる導電性フィルムと20μ硬質アルミ箔とのラミネートフィルムよりなる負極集電体上に32mm×12mm厚み約0.2mmの形状で塗布後乾燥して負極電極Aを作成した。他のグループは同一の亜鉛粉末を1重量部のポリアクリル酸ナトリウムと4%の酸化亜鉛を含む50%水酸化カリウムからなる電解質でゲル化後、前述と同一組成の負極集電体上に32mm×19mmの形状で載置し負極電極Bを作成した。

上述の様に作成した負極電極に前述の電解質を含浸させた。

20μポリプロピレン不織布よりなるセパレーター、ニッケル触媒とアセチレンブラックよりなる導電性助剤、ポリテトラフルオロエチレン水性ディスパーションよりなる撥水性バインダーを練合し、ステンレスメッシュ(60メッシュ)にニッケルをメッキしたガス拡散電極用集電体に充填乾燥してなるガス拡散電極、ポリテトラフルオロエチレン微孔膜(膜厚0.05mm、孔径約0.5μm、開孔率50%)よりなる撥水膜紙よりなるガス拡

敵紙 100μ の空気孔4つを有するステンレス箔(SUS304)厚み $30\mu m$ よりなる正極集電体を順次重ね合せ、外周部をマレイン酸変性ポリプロピレン/PET/マレイン酸変性ポリプロピレンより構成された封口材を用い、ヒートシールすることにより封口し、薄型空気電池を作成した。

上述の様に構成した薄型空気電池は、外寸が $48mm \times 35mm$ 、厚みが $0.480mm$ と極めて薄い薄型空気電池を得た。

第3図より明らかな様に本発明による負極電池Aを用いた薄型空気電池Aは、従来の負極電極Bを用いた薄型空気電池Bよりも分極特性に優れた電流を取り出すことができる。

〈実施例2〉

負極活物質に表面を永化させた 70μ 亜鉛箔を用い、 $30\mu m$ ステンレス箔にニッケルメッキを布した負極集電体と該負極活物質間にアセチレンブラック40重量%を混練したマレイン酸変性ポリプロピレンよりなる熱融着性樹脂を載置し、熱プレスすることにより接合してなる負極電極Cを

例の一部前壁を削除したところを示す斜視図であり、第2図は、本発明による負極電極の一例を示す断面図である。第3図は、薄型空気電池の分極曲線を示すグラフ図、第4図は、薄型空気電池の定抵抗放電曲線を示すグラフ図である。

- | | |
|------------|------------|
| (1)…正極集電体 | (2)…ガス拡散紙 |
| (3)…撥水膜 | (4)…ガス拡散電極 |
| (5)…セパレーター | (6)…負極活物質 |
| (7)…負極集電体 | (8)…封口材 |

特 許 出 願 人
凸 版 印 刷 株 式 会 社
代 表 者 鈴 木 和 夫

作成した。

該負極電極Cを用い、実施例1で示したと同一構成で薄型空気電池Cを作成した。

実施例1および実施例2での薄型空気電池A、B、Cの内部抵抗を表1にさらに 620Ω 定抵抗での放電曲線を第4図に示した。

表 1

薄型空気電池	A	B	C
内部抵抗(Ω)	0.4	2.4	0.5

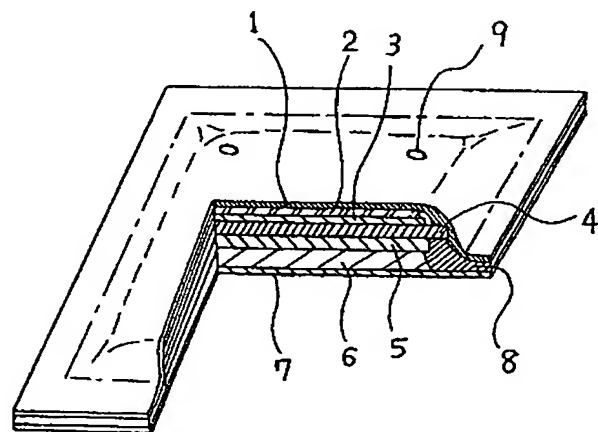
表1、第4図より本発明による薄型空気電池A、および薄型空気電池Cは、電池内部抵抗が極めて低く、かつ放電容量が大きいことがわかる。

〈発明の効果〉

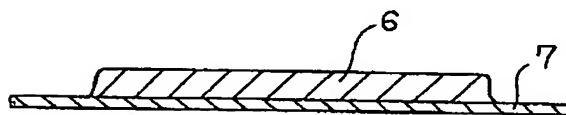
本発明は以上の如くであり、負極活物質を集電体上に接合してなる負極電極を用いることにより、分極特性に優れ、大電流放電に適し、かつ電池内部抵抗が低く、放電容量の大きい薄型空気電池を作成でき、工業的価値の極めて大きいものである。

4. 図面の簡単な説明

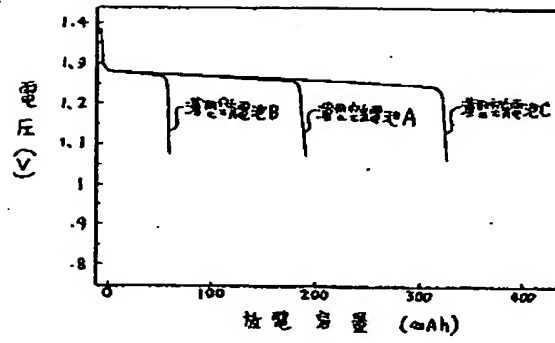
第1図は、本発明による薄型空気電池の一実施



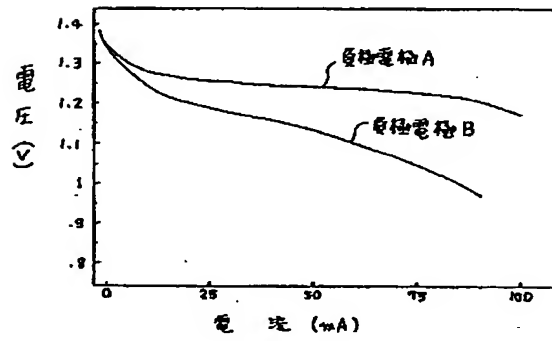
第 1 図



第 2 図



第4図



第3図